

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/SE04/001815

International filing date: 06 December 2004 (06.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: SE
Number: 0303289-3
Filing date: 05 December 2003 (05.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 28 December 2004 (28.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PRVPATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande *Erasteel Kloster AB, Söderfors SE*
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer *0303289-3*
Patent application number

(86) Ingivningsdatum *2003-12-05*
Date of filing

Stockholm, 2004-12-17

*För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office*

Gunilla Larsson
Gunilla Larsson

Avgift
Fee

STÅLMATERIAL SAMT ANVÄNDNING AV DETTA MATERIAL

TEKNISKT OMRÅDE

Uppfinningen avser ett stålmaterial avsett att användas till knivar och verktyg för vars användning hög hårdhet i kombination med gott korrosionsmotstånd krävs. I synnerhet avser uppfinningen ett stålmaterial som i stålets härdade och anlöpta tillstånd även har god abrasiv slitstyrka. Uppfinningen avser även stålmaterialalets användning för knivar och verktyg, i synnerhet maskinknivar och handknivar inom livsmedelsindustrin, exempelvis huggknivar för att stycka och hacka slaktade djur och djupfrysad fisk, verktyg för att mala kött samt avlägsna svål, vibrator och cirkulära knivar till skärmaskiner. Andra användningsområden är maskinknivar inom farmaceutisk industri och knivar för att klippa vått mjukpapper. Ytterligare andra tänkbara applikationer är plastformverktyg och injektionsskruvar för plaster, verktyg för klippning av pappersbaserade laminerade förpackningsprodukter för livsmedel och drycker. Ytterligare ett tänkbart applikationsområde är som material till kullager.

UPPFINNINGENS BAKGRUND

Inom livsmedelsindustrin ställs höga krav på korrosionsbeständighet och hårdhet hos de redskap som används. Köksredskap utsätts ofta för punktfrätning då de kommer i kontakt med kloridhaltigt vatten. Vidare ställs höga krav på den abrasiva nötningsbeständigheten hos dessa verktyg. Bland kända material med dessa egenskaper kan nämnas en grupp av nitrerade martensitiska stål vars sammansättning och egenskaper framgår av DE 3901 470 C1. I föreliggande patentansökan betecknas dessa stål kollektivt med A.

Ett annat närstående kommersiellt stål motsvaras av sammansättningen hos Werkstoff Nummer 1.41 23 och betecknas B.

Genom EP 0 810 294 är vidare känt ett flertal legeringssammansättningar vilka uppvisar goda korrosionsegenskaper, hög hållfasthet och god duktilitet. Dessa stål betecknas kollektivt med C.

Ytterligare ett material med god korrosionsbeständighet visas i EP 1 236 809 och betecknas D.

2003 -12- 0 5

Huvudföran Kassan

Sammansättningen hos ovanstående material framgår av nedanstående tabell:

Tabell 1

Stål nr	C	N%	Mo	V	Cr	Mn	Si	
A	0.15	0.4	1	0.4	15			
B	0.4	0.2	2	0.3	15.5			
C	≤0.4	0.3-0.9	≤3	≤1	12-18	≤1	≤1.5	Nb+Ti ≤0.5
D	<0.15	0.4-0.8	0.2-4	0.02- 0.20	12-18.5	0.1-2.0	0.1-1.0	Nb 0.02-0.2

Gemensamt för de fyra stälen ovan är att de uppvisar goda korrosionsegenskaper men saknar tillräcklig hårdhet och nötningsbeständighet, åtminstone inom vissa av ovan nämnda applikationsområden. Stäl nr 1 och 2 uppnär hårdheter inom intervallet 57-59 HRC.

REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN

Ändamålet med uppfinningen är att erbjuda ett stälmaterial med en optimal egenskapsprofil för ovan nämnda användningsområden. Sälunda skall stälmaterialiet i första hand uppfylla några eller samtliga av följande kriterier:

- Utmärkt korrosionsbeständighet, i synnerhet gott motstånd mot punktfrätning då materialet används för knivar och verktyg, i synnerhet maskinknivar och handknivar inom livsmedelsindustrin, liksom vid användning för plastformverktyg och injektionsskruvar för plaster, samt verktyg för klippning av pappersbaserade förpackningslaminat för livsmedel och drycker. Ytterligare ett tänkbart applikationsområde är till kullager.
- Hög hårdhet i härdat tillstånd för att ej deformeras vid stor mekanisk påkänning. En hårdhet av 58-65 HRC, företrädesvis 60-64 HRC och mest föredraget runt 62-63 HRC i härdat och anlöpt tillstånd.
- Hög seghet (hållfasthet) för att passa som stäl till knivar och andra applikationer med höga krav på stor flexibilitet och hög eggskärpa.
- Tillräcklig nötningsbeständighet för nämnda användningar, t ex en nötningsbeständighet jämförbar med den hos stäl av typ AISI 440C, AISI 618, 19C27, 13C26, 12C27, W 1.4034 eller liknande.
- En hårdhet av 230-240 HB i mjukglödgat tillstånd.

Andra parametrar som är önskvärda är:

- God bearbetbarhet

2003 -12- 0 5

Huvudfaxen Kassan

- God dimensionsstabilitet
- Högt utmattningsmotstånd
- God duktilitet/segghet
- God tryckhållfasthet
- Mångsidighet, som gör stålet användbart för flera olika användningsområden.

För att uppnå eftersträlvade egenskaper kännetecknas uppfinningen av vad som anges i de efterföljande patentkraven.

Beträffande de enskilda legeringselementen gäller följande.

Kol får finnas i stålet i en förhållandevis liten mängd för att undvika utskiljning av kromkarbider i korngränserna. Korngränskarbid ger som bekant en ökad risk för interkristallin korrosion, så kallad korngränsfrätning. Ur denna aspekt är det därför önskvärt att kolhalten hålles så låg som möjligt. I princip är kol inte önskvärt i stålet överhuvudtaget ur denna aspekt men en kolhalt uppemot 0.12% kan tillåtas utan att materialets förmåga att motstå korngränsfrätning försämras nämnvärt.

Kolet bidrar dock på ett positivt sätt till materialets hårdhet varför stålet lämpligen kan tillåtas innehålla en mindre mängd kol. Det mest föredragna kolhaltsområdet är avhängigt av den specifika applikationen för stålet, som i första hand är knivar och verktyg, i synnerhet maskinknivar och handknivar inom livsmedelsindustrin, och den specifika applikationen bör i sin tur, enligt en aspekt på uppfinningen, ha stor betydelse vid val av mest lämpade kvävehalt. Därför hänvisas beträffande mest föredragna kolhaltsområde till den följande diskussionen i anslutning till stålets kvävehalt

I syfte att bl.a. erhålla goda korrosionsegenskaper har stålet tillsatts en förhållandevis stor mängd kväve. Kvävet bidrar till en jämn fördelning av krom i austeniten och bidrar till ett bättre korrosionsmotstånd genom att korngränsutskiljning effektivt förhindras till förmån för en utskiljning av mycket små, jämnt fördelade sekundärpartiklar av kromnitrid (Cr_2N).

Kvävet bidrar även till att adekvat hårdhet uppnås i materialet, den låga kolhalten till trots. Den hårdhetshöjande effekten av kväve kan sannolikt härledas till en findispers utskiljning av mycket små partiklar av framförallt kromnitrid, Cr_2N , men även metallerna molybden, järn, niob och vanadin bildar små partiklar i form av nitrider. Dessutom bidrar elementen kväve, kol, krom och molybden genom lösningshårdning

till martensitens hårdhet. Företrädesvis innehåller stålet därför 0,80-0,95 % kväve. Den nominella kvävehalten är omkring 0,9 %.

En för uppfinningen lämplig blandning av kol och kväve har i laboratorieförsök visat sig vara då kväve förhåller sig till kol med en faktor av omkring 9:1. Den totala halten kol i stålet, dvs. kol som är löst i stålets matrix plus det kol som är bundet i karbider bör inte överstiga 0,12%, företrädesvis max 0.11% och lämpligen i ett intervall av 0,02-0.10 %. Lämpligen innefattar stålets medelsammansättning omkring 0.08% kol. En lämplig kvävehalt hamnar då omkring 0.9% men i de laboratoriesmältor som framställts i utvecklingssyfte har både kol och kvävehalter varierats och det framgår av redovisade tester längre fram att önskvärda egenskaper kan erhållas med en kvävehalt i ett intervall av 0.5-1.5, lämpligen 0.7-1.2 och företrädesvis 0.8-1.0%. Detta ger att förhållandet mellan i stålet ingående kväve och kol kan ligga i ett intervall av 4:1 – 75:1, lämpligen 6:1 – 50:1, och företrädesvis omkring 9:1.

Kisel ingår som en rest från stålets tillverkning och förekommer i en minsta halt av 0.1 %. Kisel ökar kolaktiviteten i stålet och kan därmed bidra till att stålet får en adekvat hårdhet utan att skapa sprödhetsproblem. Kisel är emellertid en kraftig ferritbildare och minskar härdningstemperaturintervallet och får därför inte förekomma i halter över 0,5 %. Den nominella kiselhalten är cirka 0.2 %.

Mangan förekommer också som restämne från stålets tillverkning och binder de mängder svavel som kan finnas i låga halter i stålet, genom att bilda mangansulfid. Mangan befrämjar även härdbarheten, vilket är gynnsamt. Mangan är dock i egenskap av austenitstabiliserare inte önskvärt i det uppfinningsenliga stålet varför manganhalten allra helst bör understiga 0.5 %, företrädesvis under 0.4 %, lämpligen under 0.3 %. Den nominella manganhalten är cirka 0.3 %.

Krom är en viktig nitridbildare och bildar tillsammans med kväve kromnitrider (Cr_2N). Dessa ger ett stål med förbättrade korrosionsegenskaper samt en martensit med ovanligt hög hårdhet för att ha rostfria egenskaper. Kromnitriderna bidrar även till materialets önskade nötningsmotstånd. Krom kan även bidra till en ökad hårdhet och minskad korrosionshastighet hos martensiten genom lösningshärdning. Krom skall därför finnas i en lägsta halt av 12 %, företrädesvis minst 12.5 % och lämpligen minst 13 % för att ge stålet önskvärt korrosionsmotstånd. Krom är emellertid en kraftig ferritbildare och för att undvika ferrit efter härdning från 1050-1150°C får kromhalten ej överstiga 18 %,

företrädesvis max. 17 %, lämpligen max. 16 %. Den nominella kromhalten är cirka 14.5 %.

Nickel är i kraft av autsenitstabiliserande ämne inte önskvärt i det uppfinningsenliga stålet. Nickel kan dock tolereras som en oundviklig förorening, vilken som sådan kan vara så hög som cirka 0.5 %. Företrädesvis understiger nickelhalten 0.4 %. Den nominella nickelhalten är cirka 0.3 %.

Kobolt är ett valfritt (optional) ämne och kan som sådant eventuellt ingå i en halt av max 2 % för att ytterligare öka hårdheten genom att påskynda omvandling av restaustenit till martensit samt bidra något genom lösningshärdning. Normalt krävs dock ingen tillsats av kobolt för att de eftersträlvade egenskaperna hos stålet skall uppnås. Kobolt kan därför få förekomma i stålet som förorening i en halt upp till 0.5 %, härrörande från ingående råvaror vid stålets tillverkning.

Molybden skall finnas i stålet för att ge det önskad korrosionsresistens, i synnerhet gott punktfrätningsmotstånd, samt god hårdbarhet. Molybden är även en värdefull nitridbildare. I princip kan dock molybden i dess egenskap av nitridbildare ersättas med dubbla mängden volfram. Den sammanlagda halten i stålet av Mo + W/2 bör därför uppgå till en lägsta halt av 1 %, företrädesvis minst 2 %, lämpligen minst 2.5 %. Emellertid är molybden och volfram kraftiga ferritbildare, varför stålet inte får innehålla mer än max. 5 %, företrädesvis max. 4 %, lämpligen max. 3.5 % (Mo + W/2). Den nominella halten av (Mo+W/2) är 3.0 %.

Volfram ger dock inte samma förbättring av korrosionsresistensen och hårdbarheten som molybden. Dessutom krävs på grund av att atomviktsförhållandena dubbelt så stor mängd volfram som molybden. En annan nackdel med volfram är att skrothanteringen försvåras, dvs. utnyttjandet av restprodukter (skrot) som uppstår vid stålets tillverkning och bearbetning till färdig produkt. Därför bör stålet enligt uppfinningen i ett föredraget utförande inte innehålla någon avsiktligt tillsatt mängd volfram, men kan tolereras som en oundviklig förorening i form av restelement härrörande från ingående råvaror vid stålets tillverkning.

Vanadin skall ingå i stålet för att tillsammans med kväve och förekommande kol bilda M(N,C)-nitrider, -karbider, och/eller -karbonitrider i stålets martensitiska grundmassa i härdat och anlåpt tillstånd. Niob är ett element med stark tendens att bilda M(N,C)-nitrider, -karbider, och/eller -karbonitrider och förekommer både som primärt utskiljda

partiklar och mindre sekundärt utskiljda partiklar. Primärt utskiljda M(N,C)-nitrider, -karbider, och/eller -karbonitrider innehållande niob, har avsevärt mindre storlek, $<0,5 \mu\text{m}$, än M(N,C)-nitrider, -karbider, och/eller -karbonitrider utan niob, vilka är ca $1 \mu\text{m}$. Niobföreningarna kan bidra till att hålla nere kornstorleken i materialet samt ge en bättre hårdhet i materialet vid ungefär samma seghet. Niob tillsammans med vanadin bidrar till en bättre slitstyrka varför stålet företrädesvis bör innefatta båda dessa legeringsämnen. Titan kan också bilda M(N,C)-nitrider, -karbider, och/eller -karbonitrider och bidrar genom utskiljning av primär- och sekundärpartiklar till materialets hårdhet. I ett föredraget utförande innehåller dock stålet inte någon avsiktligt tillsatt mängd titan. Den sammanlagda halten i stålet av $(V + Nb/2 + Ti)$ bör uppgå till en högsta halt av 1.5 %, företrädesvis 0.35-1.0 %, lämpligen cirka 0.6 %, varav 1.0 %, företrädesvis 0.3-0.7 %, lämpligen cirka 0.5 % utgörs av Nb och 0.5 %, företrädesvis 0.05-0.3 %, lämpligen cirka 0.1 % utgörs av V. Den nominella halten av $(V + Nb/2)$ är cirka 0.6 %.

Utöver de nämnda legeringselementen behöver stålet inte, och bör inte, innehålla några ytterligare legeringselement i signifikanta halter. Vissa element är uttalat oönskade, eftersom de påverkar stålets egenskaper på ett oönskat sätt. Detta gäller t.ex. fosfor som bör hållas på så låg nivå som möjligt, företrädesvis max 0.05 %, helst max. 0.03 %, för att inte påverka stålets seghet negativt. Även svavel är ett oönskat element som bland annat försämrar korrosionsbeständigheten. Dess negativa inverkan på främst segheten kan väsentligen neutraliseras med hjälp av mangan, som bildar väsentligen harmlösa mangansulfider. Företrädesvis innehåller stålet dock normalt inte mer än max. 0.1 % S.

En föredragen nominell sammansättning hos stålet enligt uppfinningen anges nedan i Tabell 2. Stålet är tänkt att användas i första hand för knivar och verktyg, i synnerhet maskinknivar och handknivar inom livsmedelsindustrin enligt ovan. Andra tänkbara applikationer är plastformverktyg och injektionsskruvar för plaster, verktyg för klippning av pappersbaserade laminerade förpackningsprodukter för livsmedel och drycker. Ytterligare ett tänkbart applikationsområde är som material till kullager.

Tabell 2, Nominell kemisk sammansättning i vikts- %, rest Fe och andra föroreningar än
de i tabellen angivna.

C	N	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	P	S	Ni
0.08	0.9	0.2	0.3	14.5	3.0	0.1	0.5	<0.05	<0.1	0.3

Stålmaterialets tillverkning innefattar företrädesvis pulvermetallurgisk framställning av ett stålpulver genom gasatomisation med kväve enligt den välkända ASP-processen (ASEA-STORA-processen) inkluderande ESH-raffinering, vilket står för Electro Slag Heating, som ger ett extremt homogent stålpulver med mycket låg halt av slagg- inneslutningar. Uppfinningen innefattar dock även tillverkning av ett uppfinningsenligt stål genom andra närbesläktade tillverkningsmetoder, exempelvis sprayformning.

Det pulvermetallurgiskt framställda stålpulvret siktar till en partikelstorlek som är högst 500 µm och en viss mängd av detta nitreras vid en temperatur mellan 550-600 °C i en atmosfär bestående av en blandning av ammoniakgas och kvävgas till adekvat kväveinnehåll, exempelvis 1-5 %. Stålpulvret med hög kvävehalt blandas sedan enligt ett speciellt och noggrant förfarande med resterande mängd av det icke-nitrerade stålpulvret med lägre kvävehalt och fylls i en kapsel som evakueras från luft. Kapseln fylls med inert kvävgas och försluts genom lufttät svetsning varefter kapseln kompakteras till ett homogent stålämne genom hetisostatisk pressning (HIP). I ett alternativt förfarande nitreras hela mängden sållat stålpulver till en adekvat kvävehalt varigenom blandningsförfarandet kan undvaras. Därefter varmbearbetas materialet till stänger eller band varefter det mjukglödgas så att stålet enligt uppfinningen erhåller en hårdhet av 220-250 HB (Brinell-hårdhet), företrädesvis 230-240 HB.

Stålet levereras såsom varm- och kallbearbetade stålband. Efter maskinbearbetning till önskad form, i synnerhet till formen av maskinknivar och handknivar för användning inom livsmedelsindustri och farmaceutisk industri eller till plastformverktyg och injektionsskruvar för plaster, verktyg för klippning av pappersbaserade laminerade produkter för livsmedel och drycker samt till kullager, värmebehandlas produkten genom austenitisering vid en temperatur mellan 1000 och 1200°C, företrädesvis vid en temperatur mellan 1050 och 1150°C och mest föredraget vid en temperatur mellan 1100-1150°C. En lämplig hålltid vid austenitiseringstemperaturen är 10-30 min. Från nämnda austenitiseringstemperatur kyla stålet genom djupkylning ned till -80 - -200°C, för att eliminera restaustenit. För att uppnå önskat sekundärhårdnande anlöps produkten minst två gånger, vid en temperatur mellan 400 och 600°C, företrädesvis vid en temperatur mellan 460 och 520°C. Efter varje sådan anlöpningsbehandling kyla produkten, lämpligen till omkring rumstemperatur. Hålltiden vid anlöpningstemperaturen kan vara 1 - 10 h, lämpligen omkring 1 h.

Ytterligare kännetecken och aspekter på uppfinningen framgår av de efterföljande patentkraven samt av följande redovisning av utförda försök.

KORT FIGURBESKRIVNING

I följande redovisning av utförda försök hänvisas till bifogade figurer av vilka

Fig. 1 visar i ett diagram hur kvävehalten i materialet påverkar hårdheten i sex försökslegeringar.

Fig. 2 visar mikrostrukturen av ett uppfinningsenligt stål i x 2000 förstoring

Fig. 3a, visar diagram av resultatet vid EPR-provning med anodisk polarisation.

Fig. 3b, visar diagram av resultatet vid EPR-provning med katodisk polarisation.

Fig. 4 visar ett diagram över varmduktiliteten hos ett uppfinningsenligt material.

EXEMPEL

Ett antal ställegeringar framställdes såsom laboratoriesmältor och ur dessa har sedan HIP-ade stälkapslar, Ø30x100 mm, tillverkats enligt det ovan beskrivna tillverkningsförfarande. Varje kapsel har delats i mindre delar och analyserats med avseende på ingående element. I tabell 3 visas sammansättningen för dessa laboratoriesmältor. Vidare har de olika materialen undersökts med avseende på hårdhet, korrosionsbeständighet och varmduktilitet för att komma fram till den bästa sammansättningen.

Stålets nötningsresistens skall undersökas i form av en knivtest efter tillverkning av bandmaterial avsett för knivar. Detta bandmaterial tillverkas lämpligen av stål från en fullskalecharge, som resulterar i ett material med försumbar slagghalt till skillnad från stål från laboratoriesmältor. Låg slagghalt ger bästa förutsättningar för rättvisa resultat från både knivtest och mekanisk provning av stålets hållfasthet. Utgående från tester av laboratoriesmältorna avseende stålets kemiska sammansättning, termodynamiska beräkningar av stålets sammansättning av kemiska faser, bl.a. av de hårda nitridfaserna, $M(N,C)$ och Cr_2N , metallografiska undersökningar av nitridfasernas andelar av hårdfaspartiklar, dvs. storlek och antal, samt inte minst stålets höga hårdhet kan dock hävdas att materialet sannolikt kommer att uppfylla uppställda kriterier avseende nötningsbeständighet.

Tabell 3

Legering nr.	C	N	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Co vikt%
1	0,09	0,74	0,09	0,15	15,0	3,1	0,10	0,3	-
2	0,08	0,92	0,10	0,21	15,2	3,2	0,97	0,45	-
3	0,08	0,73	0,26	0,29	15,0	3,05	0,03	0,48	-
4-1	0,08	0,76	0,44	0,43	15,8	3,03	0,62	-	-
4-2	"	0,70	"	"	"	"	"	-	-
5-1	0,11	0,93	0,46	0,4	15,2	3,02	1,05	-	-
5-2	"	0,80	"	"	"	"	"	-	-
6-1	0,08	0,59	0,4	0,47	15,1	3,99	0,61	-	-
6-2	"	0,49	"	"	"	"	"	-	-
7-1	0,08	0,52	0,44	0,53	15,5	4,99	0,61	-	-
7-2	"	0,4	"	"	"	"	"	-	-
8-1	0,09	0,86	0,35	0,46	15,1	3,01	0,63	-	8,0
8-2	"	0,76	"	"	"	"	"	-	-
9-1	0,09	0,78	0,91	0,52	15,7	3,09	0,71	-	-
9-2	"	0,53	"	"	"	"	"	-	-
10-1	0,08	0,94	0,20	0,29	14,5	3,05	0,12	0,52	
10-2	"	0,83	"	"	"	"	"	"	
10-3	"	0,58	"	"	"	"	"	"	

I de framställda laboratoriesmältorna har kolhalten genomgående hållits på en nivå omkring 0,08 vikt%, samt i ett par fall på 0,11 vikt%. Kvävehalten har varierats mellan 0,4 och 0,94 vikt%. Mängden av legeringsämnena molybden, vanadin, niob och kisel har varierats i dessa smältor. Kobolt har tillsatts i ett fall. Det viktigaste resultatet från dessa förhållandevis små variationer i sammansättning har begränsats till variation i de mekaniska egenskaperna, framförallt med avseende på materialets hårdhet.

MIKROSTRUKTUR

Det härdade och anlöpta stålet har en mikrostruktur som huvudsakligen består av två olika hårdfaser i en matrix av kvävemartensit. Med hänvisning till fig. 2 skall mikrostrukturen av ett uppfinningsenligt stål med nominell sammansättning motsvarande stål nr 10-1 enligt tabell 3 beskrivas. Det uppfinningsenliga stålet har genomgått en värmebehandling innefattande austenitisering vid 1100 °C, djupkylning vid -196 °C samt anlöpning 3x1 timme vid 460 °C. Mikrostrukturen är mycket fin och

2003 -12- 0 5

Huvudfaxen Kasean

fasernas kontrastskillnader är liten, varför den är svårare att avbilda tydligt än vanligt ASP-stål.

MATRIXFAS

Beroende på härdningstemperaturen utgörs 94-97% av stålet av så kallad kvävemartensit vilket är en martensit där kol i huvudsak ersatts av kväve. Det kemiska innehållet utöver järn är huvudsakligen krom, molybden och kväve och liknar legeringens medelsammansättning, dock med undantag för kväve, niob och vanadin, vars halter är lägre. Alla dessa element har mer eller mindre inverkan på matrixfasens hårdhet.

Denna kvävemartensit är ovanligt hård för att ha rostfria egenskaper. Vickershårdheten har uppmätts till HV 600-700, vilket erhålls genom utskiljningshärdning (precipitation-/secondary hardening) av mycket små sekundärpartiklar. Dessa små partiklar har troligen en storlek liknande dem i snabbstål och är då 5-20 nm. Dessutom kan lösningshärdning (solution hardening) från elementen kväve, kol, krom och molybden bidra till kvävemartensitens hårdhet.

Kvävemartensiten innehåller också 3-6 vikt-% primärt utskiljda partiklar av hårdfas. Dessa primära partiklar av hårdfas är mycket större, 100-500 nm, än sekundärpartiklarna.

Dessutom innehåller kvävemartensiten 5-20 % restaustenit. Eftersom restausteniten är mjuk bör andelen av denna fas vara låg. Genom upprepad anlöpning och/eller djupkylning vid låg temperatur, exempelvis i flytande kväve söker man minska andelen restaustenit. Försök har dock visat att för det uppfinningsenliga materialet kan tillräcklig hårdhet erhållas, >62 HRC, redan vid två anlöpningar och att ytterligare anlöpningar påverkar hårdheten ytterst marginellt.

HÄRDFASERNA

I figur 2 framträder mycket små ljusa partiklar av M(N,C) vilken är den hårdaste fasen med en uppmätt Vickershårdhet av HV 2000-3000. Partiklarna har normalt en storlek som understiger 0,5 µm. Denna hårdfas innehåller huvudsakligen krom, niob samt lite vanadin och molybden, dessutom mycket kväve. Kolhalten är nära försumbar. Förhållandet mellan legeringsämnena i denna hårdfas kan beskrivas enligt nedan: (Cr 0.66, Nb 0.27, V 0.07, Mo ~0)(N 0.98 C 0.02)

Niob ingår i M(N,C) partiklarna både som större primära och små sekundära partiklar (under utskiljningshärdning) liksom vanadin. Niobföreningen, som är mer svårslöslig vid härdningstemperatur än motsvarande förening med vanadin, har då också fördelen att förhindra korntillväxt i austenitfasen.

Cr₂N, är också hårdare än matrixfasen, (HV 1200-1600), men ej så hård som M(N,C). Cr₂N framträder i figur 2 som mörkgrå partiklar med en storlek som normalt är 0,2-1,0 µm. Den innehåller huvudsakligen krom samt i avtagande mängd molybden, järn och vanadin enligt nedanstående förhållande:

(Cr 0.79, Mo 0.07, Fe 0.09, V 0.05)₂ (N 0,98 C 0,02).

Eftersom kolhalten är i stort sett försumbar betecknas denna fas enklast Cr₂N.

I fig. 2 framträder M(N,C)-partiklarna som ljus grå, och förekommer i materialet till en mängd av 1,5-2,0 %. Cr₂N-partiklarna är mörkgrå och förekommer i en mängd av 4-1,5 % beroende på austenitiseringsstemperatur, inom området 1100 - 1150°C. I figuren är alltså Cr₂N-halten (4%) större än halten M(N,C) på grund av den lägre austenitiseringsstemperaturen.

Enligt ovan påverkas speciellt mängden Cr₂N, av austenitiseringsstemperaturen.

Anlöpningen påverkar matrixfasens hårdhet men även dess korrosionsmotstånd på så sätt att en hög anlöpningstemperatur ger en högre hårdhet men en sämre korrosionsresistens. Baserat på resultat från utförda försök har anlöpningstemperaturen snävtats in till 450-500°C för att erhålla önskade egenskaper. Det uppfinningsenliga stålet har genomgått en värmebehandling innefattande austenitisering vid 1100 °C, djupkylning vid -196 °C samt anlöpning 3x1 timme vid 460°C.

HÄRDHET

Hårdheten hos det uppfinningsenliga materialet skall i härdat och anlöpt tillstånd uppgå till 58-65 HRC, företrädesvis 60-64 HRC och mest föredraget skall hårdheten ligga i intervallet 62-63 HRC. Vilken hårdhet som erhålles är beroende av val av härdningstemperatur, huruvida materialet genomgår en djupkylning eller ej, samt val av anlöpningstemperatur. Genom djupkylning elimineras väsentligen förekomsten av restaustenit, vilket ger en ökad hårdhet. Om djupkylning exkluderas får en hårdhet som är 1-1,5 HRC-enheter lägre än om djupkylning tillämpas.

Vidare beror materialets hårdhet av halten av ingående legeringsämnen enligt vad som beskrivits tidigare. Framförallt kväve har visat sig ha en stor inverkan på materialets

hårdhet genom bildande av kvävernartensit samt hårdfaspartiklar. Ett antal av de framställda laboratoriesmältorna med sammansättning enligt tabell 3 testades med avseende på Rockwellhårdheten (HRC) och resultatet redovisas i diagrammet i figur 1. Det framgår tydligt att en högre kvävehalt bidrar till en högre hårdhet i materialet.

KORROSIONSRÉSISTENS

Korrosionsresistensen beror av mängden av legeringsämnen kväve, krom och molybden som finns lösta i stålets matrix, men påverkas negativt av en ökad halt av kol. Ett sätt att uttrycka korrosionsresistensen, i synnerhet graden av skydd mot punktfrätning, eng. pit corrosion, som är den allvarligaste typen av korrosion, är med det så kallade PREN-talet vilket erhålls genom följande beräkning: $Cr + 3,3 \times Mo + 16 \times N$ (vikt%). I tabell 4 visas en jämförelse mellan några kommersiella stål (A, B, E) och ett uppfinningsenligt stål där materialens hårdhet och PREN-talet redovisas.

Tabell 4

Stålsort	C	N	Cr	Mo	V	X	HRC/anlöpnings-temp. (°C)	PREN-tal
A	0,3	0,4	15	1	0,5		59/ 150 alt.500	25
B	0,4	0,2	15,5	2	0,3		57-59/ 180 alt.500	25
E	0,05		12,7	0,1		Ni=8 Al=1	47/ 450	24
10-1	0,08	0,9	14,5	3	0,1	Nb=0,5	>62/ 500	39

Ett urval av de framställda laboratoriesmältorna undersöktes enligt två olika testmetoder för att fastställa deras korrosionsegenskaper. Den ena testmetoden syftar till att fastställa materialets motstånd mot punktfrätning (eng. pit corrosion) och definieras i standard EN ISO 8442.2. De testerna har utförts hos Korrosionsinstitutet (Swedish Corrosion Institute). Den andra testmetoden syftar till att fastställa materialets motstånd mot interkristallin korrosion, även kallad korngränsfrätning, och benämns Elektrokemisk Potentiokinetisk Reaktivering (EPR). De testerna har utförts hos Aubert&Duval. En viktig aspekt i sammanhanget är att det uppfinningsenliga stålet är avsett att anlöpas vid en temperatur mellan 400-560°C. Detta ger en stor fördel för stålets mekaniska egenskaper, dvs hög hårdhet och dimensionsstabilitet inom ett brett temperaturområde upp till anlöpningstemperaturen. Samtidigt innebär höganlöpningen större påkänning för stålen korrosionsegenskaper. Flertalet av konkurrentmaterialen har därför låganlöpts för att kunna klara korrosionstesterna.

EN ISO 8442.2

Enligt ett ändamål med uppfinningen är det önskvärt att materialet uppvisar en korrosionsresistens som motsvarar de krav som finns uppställda i den testmetod som benämns EN ISO 8442-2. Denna testmetod är avsedd för testning av material som kommer i kontakt med livsmedel, i synnerhet skärverktyg och köksredskap som riskerar att angripas av punktfrätning vid kontakt med kloridhaltigt vatten. Sju av de framställda laboratoriesmältorna tillverkades i 2-4 varianter med varierande kvävehalt. Proverna genomgick följande värmebehandling före testning: Austenitisering vid 1100°C, djupkylning vid -196°C i flytande kväve, anlöpning 3x1h vid 460°C. Den serie av legeringar som betecknats 10-1, 10-2 samt 10-3 har i detta korrosionstest anlöpts vid en högre temperatur än övriga material, 3x1 tim vid 500°C.

För att godkännas krävs att materialet uppvisar maximalt 3 punkter med en diameter mellan 0,4 mm-0,75 mm och maximalt 1 punkt med en diameter som överstiger 0,75mm per 20 cm². Samtliga material, i form av dubbelprover, klarade testet men några av proverna med lägre kvävehalt uppvisade lätt missfärgning på grund av korrosion i områden omkring stora slagginneslutningar. Jämförande tester gjordes på ett kommersiellt martensitiskt rostfritt stål, här benämmt F. Materialets sammansättning framgår av tabell 5. Två prover av detta material testades. Båda proverna austenitiserades vid 1050°C men det ena anlöptes vid hög temperatur (F_{HT}) och det andra anlöptes vid låg temperatur (F_{LT}). Inget av proverna klarade testet. I tabell 6 nedan visas resultatet för ett urval av de testade materialen.

Tabell 5, Sammansättning stål F

Material	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
F	1.05	0.3	0.5	14.5	4	0.2

Tabell 6, Resultat av korrosionstest enligt EN ISO 8422.2

Material	Fläckar >0,4 mm	Fläckar >0,75 mm
10-1	Nej	Nej
10-2	Nej	Nej
10-3	Nej	Nej
1-1	Nej	Nej
2-1	Nej	Nej
F _{LT}	Många	Några
F _{HT}	Många	Några

ELEKTROKEMISK POTENTIOKINETISK REAKTIVERING (EPR)

Laboratoriesmältornas motstånd mot interkristallin korrosion har undersökts med en elektrokemisk provningsmetod benämnd Elektrokemisk Potentiokinetisk Reaktivering (EPR). Med hjälp av EPR-metoden kan materialets korrosionsegenskaper i både matrix och korngränser bestämmas. Interkristallin korrosion är mycket allvarlig för materialets hårdhet och uppträder som en följd av att kromkarbid utskiljs i korngränserna under anlöpning av det härdade materialet. Detta orsakar en utarmning på krom i materialet som angränsar till områdena runt korngränserna och materialet blir därigenom mer känsligt (eng.sensitization) för korrosionsangrepp.

Resultatet från denna undersökning åskådliggörs i figurena 3a och 3b och visar bland annat följande i jämförelse med andra högttemperaturanlöpta (HT) respektive lågttemperaturanlöpta (LT) referensmaterial:

- Frånvaro av start av intergranulär korrosionsmekanism.
- Mycket låg upplösning av matrix i enprocentig svavelsyra i närvaro av luftens syre.

I figurena visas den strömtäthet som uppmätts vid undersökningen i förhållande till materialets hårdhet. Låg strömtäthet motsvaras av hög korrosionsresistens och det uppfinningsenliga materialet har det bästa resultatet av de material som testades.

Vidare visade undersökningen mycket överraskande att passiviseringen förstärks vid upprepade potentialcykler vilket åskådliggörs i figurena av att den andra strömtoppen stannar vid ett lägre värde än den första strömtoppen. I figur 3a (anodisk polarisation) fås liknande resultat för det referensmaterial som benämns A men i figur 3b (katodisk polarisation) uppvisar även detta material sämre korrosionsegenskaper vid andra strömtoppen. Detta är speciellt intressant då referensmaterialet A innehåller 0.4 vikt% kväve och därmed kunde förväntas reagera på liknande vis som de uppfinningsenliga materialen 2-1 respektive 10-1. Vidare uppvisar materialet A sämre hårdhet än de båda uppfinningsenliga materialet.

Undersökningen visar således att det uppfinningsenliga rostfria knivstålet har den bästa kombinationen av hårdhet och korrosionsmotstånd i jämförelse med de andra hög- och lågttemperaturanlöpta referensstål som undersökts.

2003-12-05

Huvudfaxen Kassen

Tabell 7. Strömtäthet ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) vid 450 mV-toppen.

Stålsort	Värmebehandling austenitiserings-temp/ hårdning/anlöpning	Anodisk polarisation	Katodisk polarisation
10-1	1100°C/djupkylning/ 3x1h vid 460°C	130 (1:a) 50 (2:a)	≤ 10 (1:a) ≤ 10 (2:a)
2-1	1100°C/djupkylning/ 3x1h vid 460°C	130 (1:a) 10 (2:a)	≤ 10 (1:a) ≤ 10 (2:a)
A _{LT}	1025°C/släckning i olja/ 2h vid 150°C	800 (1:a) 460 (2:a)	≤ 10 (1:a) ≤ 10 (2:a)
A _{HT}	1025°C/släckning i olja/ 2h vid 500°C	960 (1:a) 2280 (2:a)	630 (1:a) 1120 (2:a)
B _{LT}	1050°C/släckning i olja/ 2h vid 180°C	400 (1:a) ≤ 10 (2:a)	≤ 10 (1:a) ≤ 10 (2:a)
B _{HT}	1050°C/släckning i olja/ 2h vid 500°C	720 (1:a) 1600 (2:a)	160 (1:a) 160 (2:a)
G _{LT}	1050°C/släckning i olja/ 2h vid 160°C	1110 (1:a) 2700 (2:a)	520 (1:a) 700 (2:a)

Polarisationen har uppmätts för två cykler för att undersöka om passiviseringen förstärks eller försvagas. Om andra värdet är lägst har passiviseringen förstärkts.

VARMDUKTILITET

Varmduktiliteten hos material 10-1 inom temperaturintervallet 900-1210°C finns återgivet i figur 4.

PATENTKRAV

1. Stålmateriel med gott korrosionsmotstånd, k ä n n e t e c k n a t a v att det består av en legering som innehåller i vikts%:

max 0.12 C

0.5-1.5 N

12-18 Cr

max 0.5 Mn

max 0.5 Ni

1-5 (Mo + W/2)

max 1.5 (V + Nb/2 + Ti)

0.1-0.5 Si

från spår till max 2.0 Co

från spår till max 0.1 S

rest järn och väsentligen endast föroreningar i normala halter

2. Stålmateriel enligt patentkrav 1 k ä n n e t e c k n a t a v att det efter härdning och anlöpning har en hårdhet av 58-65 HRC och en mikrostruktur som innehåller 3-6 vol% av de två hårdfaserna M(N,C) och Cr₂N i en matrix som väsentligen utgörs av anlöpt kväve-martensit, vilken kvävemartensit innefattar 5-20% restaustenit.

3. Stålmateriel enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller max 0.11 C, företrädesvis 0.02-0.10 C.

4. Stålmateriel enligt något av kraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller 0.7-1.2, företrädesvis 0.8-1.0 N.

5. Stålmateriel enligt något av kraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller 12.5-17, företrädesvis 13-16 Cr.

6. Stålmateriel enligt något av kraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller max 0.4, företrädesvis max 0.3 Mn.

7. Stålmateriel enligt något av kraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t a v att det innehåller max 0.4, företrädesvis max 0.3 Ni.

8. Stålmateriäl enligt något av kraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller 2-4, företrädesvis 2.5-3.5 (Mo + W/2).

9. Stålmateriäl enligt något av kraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller 0.05-0.3, företrädesvis 0.1 V.

10. Stålmateriäl enligt något av kraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller 0.3-0.7, företrädesvis 0.5 Nb.

11. Stålmateriäl enligt något av patentkraven 2-10, k ä n n e t e c k n a t av att det har härdats genom austenitisering vid 1000-1200°C, företrädesvis vid 1050-1150°C och mest föredraget vid 1100-1150°C, djupkylts vid -80—200°C och därefter anlöpts vid en temperatur av 400-560 °C, företrädesvis vid 430-500°C och mest föredraget vid 460-500°C.

12. Stålmateriäl enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a t av att det har en hårdhet av 60-64 HRC och mest föredraget runt 62-63 HRC.

13. Stålmateriäl enligt något av ovanstående krav k ä n n e t e c k n a t av att M i h ä r d f a s e n M(N,C) huvudsakligen innehåller krom, niob, vanadin och molybden enligt följande sammansättning:

0,66 Cr, 0,27 Nb, 0,07 V + Mo, där halten V överväger, och där (N,C) huvudsakligen innehåller kväve men även viss mängd kol enligt följande sammansättning:
0,98 N, 0,02 C.

14. Stålmateriäl enligt något av ovanstående krav k ä n n e t e c k n a t av att C r i h ä r d f a s e n Cr₂N huvudsakligen innehåller krom, molybden, järn och vanadin och enligt följande sammansättning:

0,79 Cr, 0,07 Mo, 0,09 Fe samt 0,05 V, och där (N,C) huvudsakligen innehåller kväve men även viss mängd kol enligt följande sammansättning:
0,98 N, 0,02 C.

15. Stålmateriäl enligt patentkrav 1 eller något av patentkraven 3-10, k ä n n e t e c k n a t av att det är mjukglöddgat och att det i mjukglöddgat tillstånd har en hårdhet av 220-250 HB (Brinell-hårdhet), företrädesvis 230-240 HB.

16. Stålmateriäl enligt något av ovanstående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t av att det är ett pulvetallurgiskt tillverkat materiäl.

17. Användning av ett stålmateriäl enligt patentkrav 15 för tillverkning av knivar och verktyg.

18. Användning av ett stålmateriäl enligt krav 15 för tillverkning av maskinknivar och handknivar inom livsmedelsindustrin.

19. Användning av ett stålmateriäl enligt krav 15 för tillverkning av plastformverktyg och injektionsskruvar för plaster.

20. Användning av ett stålmateriäl enligt krav 15 för tillverkning av verktyg för klippning av pappersbaserade laminerade produkter för livsmedel och drycker.

21. Användning av ett stålmateriäl enligt krav 15 för tillverkning av kullager

P1745

20

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003 -12- 0 5

Huvudfaxen Kossan

SAMMANFATTNING

Stålmateriel med gott korrosionsmotstånd, vilket består av en legering som innehåller i vikts%:

max 0.12 C

0.5-1.5 N

12-18 Cr

max 0.5 Mn

max 0.5 Ni

1-5 (Mo + W/2)

max 1.5 (V + Nb/2 + Ti)

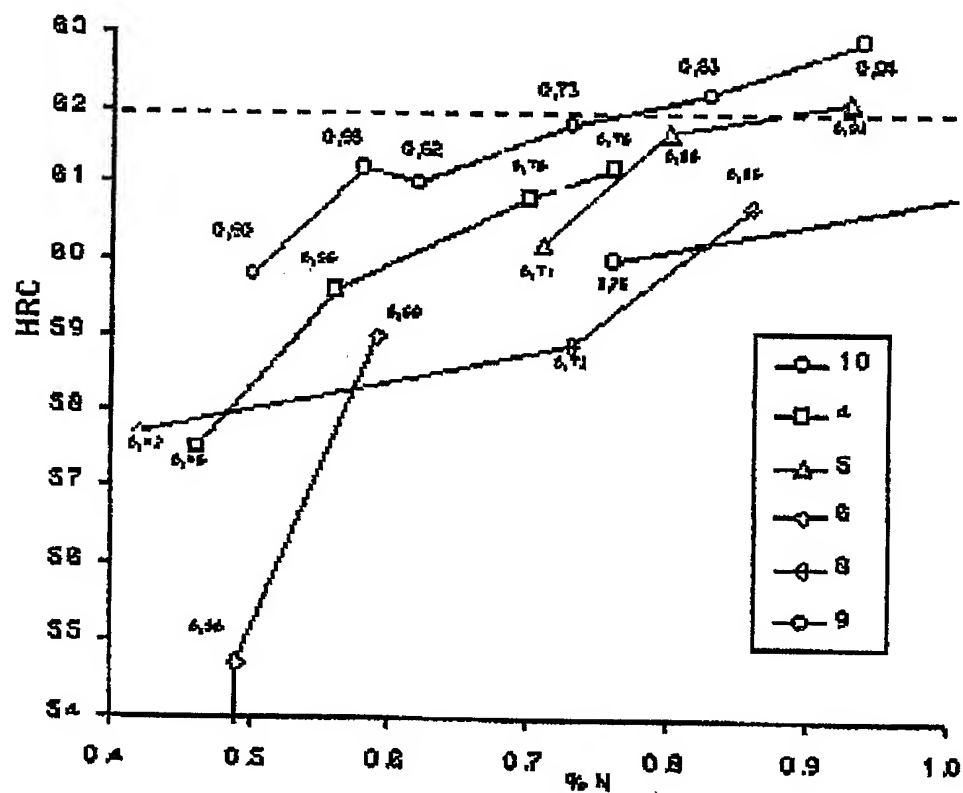
0.1-0.5 Si

från spår till max 2.0 Co

från spår till max 0.1 S

rest järn och väsentligen endast föroreningar i normala halter.

FIGUR 1



5.Dec. 2003 16:56

Hynell Patenttjänst

Nr. 1017 S. 24

P1745

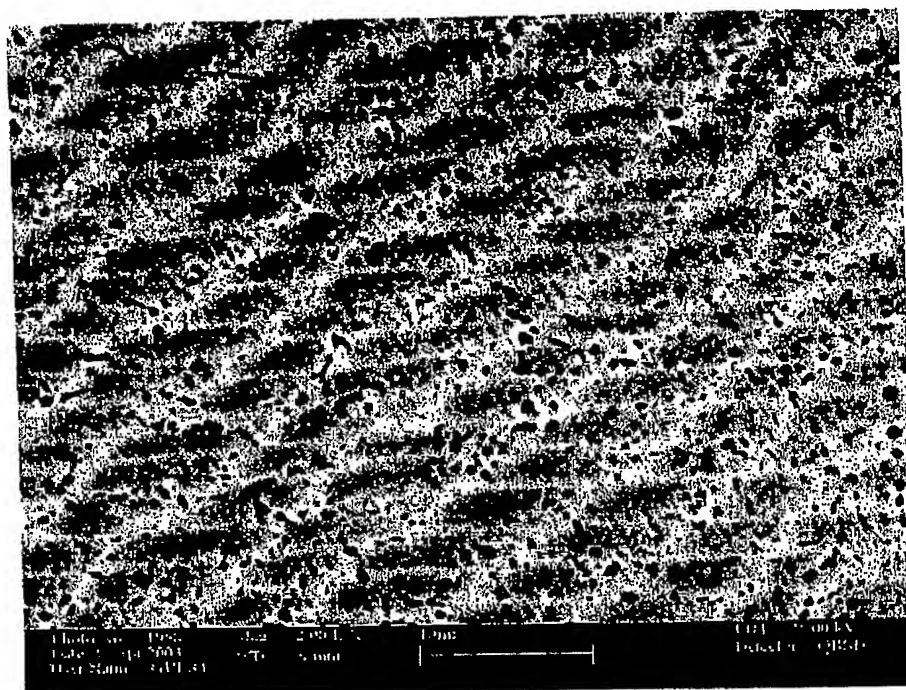
22

Ink. t. Patent- och reg.verket

2003 -12- 0 5

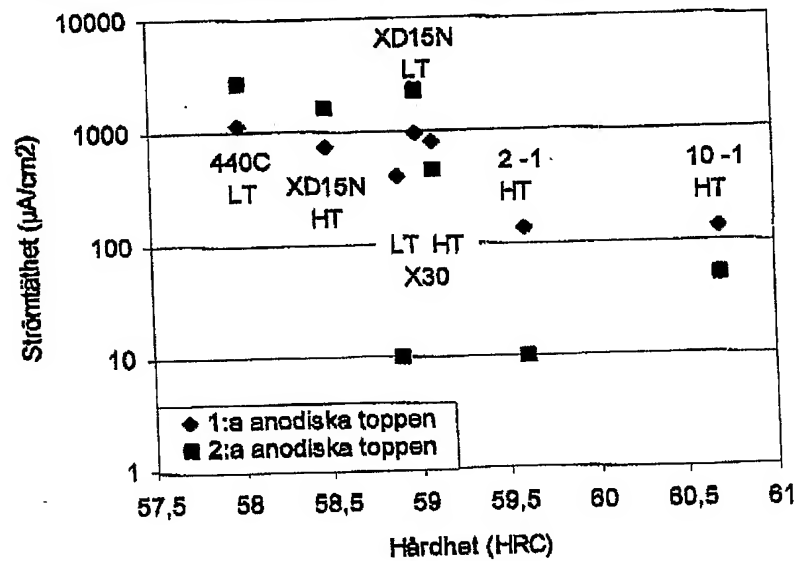
Muybafaken Kassen

FIGUR 2



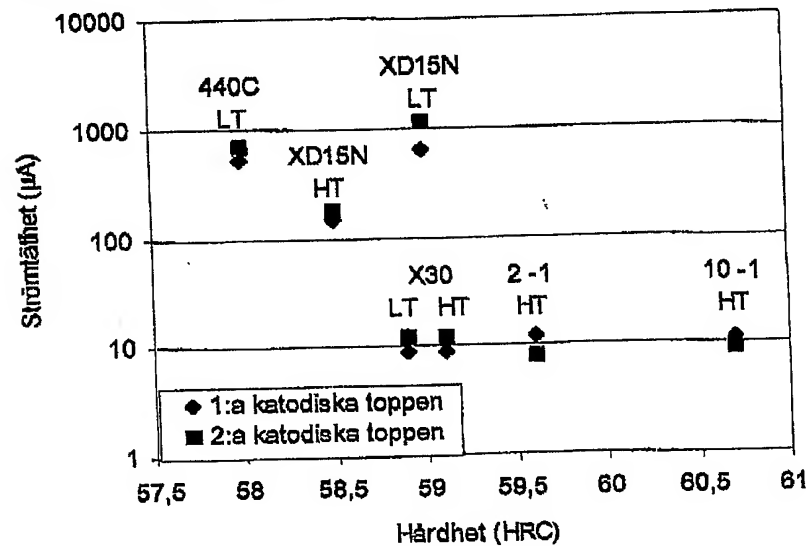
FIGUR 3a

EPR-provning (eng. double-loop EPR) med anodisk polarisation.



FIGUR 3b

EPR-provning (eng. double-loop EPR) med katodisk polarisation.



FIGUR 4

Varmduktiliteten för det uppfinningsenliga materialet benämmt 10-1 vid olika temperaturer. Provdimension $\varnothing 15 \times 85 \text{ mm}$, förlängningshastighet $6,6 \text{ s}^{-1}$, ökande temperatur för $T \geq 1120^\circ \text{C}$ respektive sjunkande temperatur för $T \leq 1120^\circ \text{C}$.

